

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-357516

(43)Date of publication of application : 26.12.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
C01B 31/04
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-154086

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 09.02.1995

(72)Inventor : MIZUTANI BUNICHI
YAMAGUCHI SHOJI
HAYASHI MANABU
SUGAWARA KEIKO
KAMEDA TAKASHI
MORI SHOICHIRO

(54) MULTILAYER STRUCTURE CARBON ELECTRODE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a carbonaceous material having multilayer structure whose surface covered layer is not broken, suitable as an electrode material of a nonaqueous solvent secondary battery.

SOLUTION: This carbon electrode material is made of a carbonaceous material having multilayer structure formed by covering a carbonaceous material having high crystallinity with a carbonaceous material having relatively low crystallinity, and the covered layer is not broken to expose the core material. This multilayer structure carbon electrode material is used in a nonaqueous solvent secondary battery. The carbonaceous material having relatively low crystallinity is formed by covering the carbonaceous material having high crystallinity with an organic compound mainly comprising condensation polycyclic compound, heating at 100-600° C, then baking at 700-1800° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 29.10.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-357516

(P2000-357516A)

(43) 公開日 平成12年12月26日 (2000.12.26)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

C 0 1 B 31/04

1 0 1

C 0 1 B 31/04

1 0 1 B

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

Z

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-154086 (P2000-154086)

(62) 分割の表示 特願平7-22037の分割

(22) 出願日 平成7年2月9日 (1995.2.9)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 水谷 文一

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 山口 祥司

会社筑波研究所内

(72) 発明者 林 学

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 100087022

弁理士 井上 昭 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多相構造炭素電極材料

(57) 【要約】

【課題】 非水溶二次電池の電極材料として好適な、表面の被覆相が破壊されていない多相構造を有する炭素質物を提供する。

【解決手段】 結晶化度の高い炭素質物を比較的結晶化度の低い炭素質物で被覆してなる多相構造を有する炭素質物からなる炭素電極材料であって、被覆が破壊され核が露出していないことを特徴とする多相構造炭素電極材料及びこれを構成要素とする非水溶媒二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶化度の高い炭素質物を比較的結晶化度の低い炭素質物で被覆してなる多相構造を有する炭素質物からなる炭素電極材料であって、被覆が破壊され核が露出していないことを特徴とする多相構造炭素電極材料。

【請求項 2】 前記比較的結晶化度の低い炭素質物が、前記結晶化度の高い炭素質物を縮合多環化合物を主体とする有機化合物で被覆した後、100℃～600℃で熱処理し、ついで700℃～1800℃で焼成して形成したものであることを特徴とする、請求項 1 記載の多相構造炭素電極材料。

【請求項 3】 前記有機化合物がピッチであることを特徴とする、請求項 2 に記載の多相構造炭素電極材料。

【請求項 4】 前記結晶化度の高い炭素質物は、その L_c が 15 nm 以上であることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の多相構造炭素電極材料。

【請求項 5】 前記結晶化度の高い炭素質物は、その d_{002} が 0.345 nm 以下であることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の多相構造炭素電極材料。

【請求項 6】 結晶化度の高い炭素質物は、その R 値が 0.4 以下であることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の多相構造炭素電極材料。

【請求項 7】 多相構造炭素電極材料の R 値が、結晶化度の高い炭素質物の R 値よりも大きいことを特徴とする、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の多相構造炭素電極材料。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の炭素電極材料を構成要素とすることを特徴とする非水溶媒二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、非水溶媒二次電池に適した電極材料とその製造方法に関し、特に多相構造を有する炭素電極材料とその製造方法及び該炭素材料を構成要素とする非水溶媒二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の小型化に伴い高容量の二次電池が必要になってきている。特にニッケル・カドミウム電池、ニッケル・水素電池に比べてエネルギー密度の高いリチウム二次電池が注目されてきている。その負極材料として、はじめリチウム金属を用いることが試みられたが、充放電を繰り返すうちに樹枝状（デンドライト状）にリチウムが析出し、セパレーターを貫通して正極にまで達し、両極を短絡してしまう可能性があることが判明した。そのため、金属電極に変わってデンドライトを防止できる炭素系の材料が着目されてきている。

【0003】 炭素系の二次電池電極材料としては、特開平 4-171677 号公報に示されるような、多相構造

を有する炭素質物を用いることが検討されている。これは、結晶性の高い炭素質物の長所（高容量かつ不可逆容量が小さい）と短所（プロピレンカーボネート系電解液を分解する）及び結晶化度の低い炭素質物の長所（電解液との安定性に優れる）と短所（容量が小さく不可逆容量大）を組合せ、互いの長所を生かしつつ、短所を補い合うという考えによる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、炭素系電極材料を円筒型電池に使用する場合には、通常は電極をシート状に成形するために炭素系電極材料を粉末状にする必要があり、特開平 4-171677 号公報に記載の多相構造を有する炭素質物の場合でも、焼成後に粉砕しなければならないため、被覆が破壊され核が露出してしまい電極性能が低下するという問題があった。本発明は、結晶化度の高い炭素質物を比較的結晶化度の低い炭素質物で被覆してなる多相構造を有する炭素質物を、高品質で連続的に焼成する方法とそれによって製造される多相構造炭素電極材料を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、結晶化度の高い炭素質物を縮合多環炭化水素化合物を主成分とする炭素質物で被覆し、熱処理してなる粉体状の原料を、不活性ガス中で回転運動を与えながら 700～1800℃で焼結させることなく焼成することによって表層の炭素質物を相を炭化し、多相構造の炭素電極材料を得ることを特徴とする二次電池炭素電極材料製造方法及び多相構造炭素電極材料及びこれを使用した非水溶媒二次電池に関するものである。

【0006】 本発明の製造方法により得る多相構造の炭素質物である二次電池電極材料において、最終的に核を形成する結晶化度の高い炭素質物については、好ましくは X 線広角回折において（002）面の面間隔 d_{002} が 0.345 nm 以下、C 軸方向の結晶子の大きさ L_c が 15 nm 以上、より好ましくは、 d_{002} が 0.340 nm 以下、 L_c が 50 nm 以上、さらに好ましくは L_c が 80 nm 以上である。また、体積平均粒径については、好ましくは 10.0 μm 以下、より好ましくは 5.0 μm 以下さらに好ましくは 3.0 μm 以下である。

【0007】 核となる炭素質物は、

（1）有機化合物を、不活性ガス流中又は真空中において、300～3000℃、好ましくは 500～3000℃の温度で加熱することによって分解し、炭素化と黒鉛化を行う。

（2）カーボンブラック、コークスなどの炭素質物をさらに加熱して炭素化を適当に進める。

（3）人造黒鉛、天然黒鉛、気相成長黒鉛ウィスカーを用いる。等により得ることができる。

【0008】 方法（1）において、出発物質として用いることのできる有機化合物としては、ナфтаレン、フェ

ナンスレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンのような、3員環以上の単環炭化水素化合物が互いに2個以上縮合してなる縮合多環式炭化水素化合物；又は上記化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体；上記各化合物の混合物を主成分とする各種のピッチを挙げることができる。

【0009】上述のピッチについてさらに詳述すると、ナフサの分解の際に生成するエチレンヘビーエンドピッチ、原油の分解の時に生成する原油ピッチ、石炭の熱分解の際に生成するコールピッチ、アスファルトの分解によって生成するアスファルト分解ピッチ、ポリ塩化ビニル等を熱分解して生成するピッチなどを例として挙げることができる。また、これらの各種のピッチをさらに不活性ガス流下などで加熱し、キノリン不溶分が好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上のメゾフェースピッチにして用いることができる。

【0010】一方、表層を構成する炭素質物の原料としては、ナフタレン、フェナンスレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンのような、3員環以上の単環炭化水素化合物が互いに2個以上縮合してなる縮合多環式炭化水素化合物；又は上記化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミドのような誘導体；上記各化合物の混合物を主成分とする各種のピッチを挙げることができる。

【0011】上述のピッチについてさらに詳述すると、ナフサの分解の際に生成するエチレンヘビーエンドピッチ、原油の分解の時に生成する原油ピッチ、石炭の熱分解の際に生成するコールピッチ、アスファルトの分解によって生成するアスファルト分解ピッチ、ポリ塩化ビニル等を熱分解して生成するピッチなどを例として挙げることができる。

【0012】これら2種の炭素質物は焼成前に予め攪拌し、表層材料の脱揮及び重縮合を進行させるのが好ましい。この場合の処理温度は100～600℃が好ましく、また、減圧下、不活性雰囲気中で行うのが好ましい。

【0013】焼成炉に供給される原料は、粉体状であることが望ましい。原料の平均粒径は好ましくは200μm以下、さらに好ましくは100μm以下、特に好ましくは50μm以下である。

【0014】本発明に用いる焼成装置としては、水平面に角度を持って回転する管状の回転炉、所謂ロータリーキルンが好ましい。また、焼成中は炉の壁面による回転力のみを原材料に与えるのが好ましく、回転炉内部に強制攪拌手段を持たないものが好ましい。

【0015】焼成炉での焼成は不活性ガス中で行うが、

処理温度は表面層を構成する炭素質物の炭化が始まり、さらに加熱しても焼結しなくなる温度より高いことが重要である。処理温度は、好ましくは700℃～1800℃、さらに好ましくは900℃～1500℃、特に好ましくは900℃～1300℃である。

【0016】回転管の回転数は回転管の内径を r (m)、回転数を N (rpm)とすると、好ましくは $0.001 \leq N/r \leq 500$ 、さらに好ましくは $0.01 \leq N/r \leq 100$ 、特に好ましくは $0.1 \leq N/r \leq 50$ である。焼成後の炭素質物は粉末状あるいは顆粒状になる。顆粒状になった場合でも硬く焼結しておらず、簡単に解砕できる。

【0017】顆粒状になった場合の解砕は、粉碎エネルギーが小さく、過粉碎の起こりにくいものが望ましく、例えば、回転羽や粉碎球による解砕機構のついた篩い機などが挙げられる。この解砕機構付き篩い機の場合、解砕された粉体はすぐにふるい分けられるので、過粉碎が起こりにくい。

【0018】炭化した表面層による被覆の度合いはラマン分光法により知ることができる。炭素質物は一般に、波長514.5nmのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分光において、1580 cm^{-1} 付近のピーク及び1360 cm^{-1} 付近のピークを有し、1580 cm^{-1} 付近のピーク強度 I_{1580} に対する1360 cm^{-1} 付近のピーク強度 I_{1360} の比である R 値(I_{1360}/I_{1580})が結晶化度に対応しており、 R 値は結晶化度が高いほど小さくなることが知られている。また、炭素質物のラマンスペクトルは、炭素質物の表面又は表面に非常に近い部分の構造変化に敏感であるため、本発明のような多相構造の炭素質物の場合には、表層の被覆の度合いを表す指標となる。本発明において最終的に核を形成する結晶化度の高い炭素質物の R 値は0.4以下が望ましく、最終的に得られる多相構造の炭素電極材料の R 値は、核となる炭素質物の R 値よりも大きくなるのが好ましく、さらには0.5以上であることが好ましい。

【0019】

【実施例】内容積20リットルのステンレスタンクに人造黒鉛粉末(LONZA社製KS-44)を3kg投入し、さらにナフサ分解時に得られるエチレンヘビーエンドタル(三菱化学社製)7kgを加えて、ハンドミキサーにて20分攪拌した。さらに80℃の温水でステンレス容器を湯浴し、さらに10分間同様な手法で攪拌した。ここで得られたスラリー状の混合物を計量ギアポンプを用いて、栗本鉄工所製KRC S1リアクタ1台に1kg/hrで供給し、被覆原料の熱処理ピッチ化反応を行った。リアクタ内温を325℃に保ち、さらに減圧度を660mmHgとし、脱気及び脱揮を行い、エチレンヘビーエンドタルの軽質留分の除去を行った。高粘性を示す半固溶体である生成物を、KRCリアクタ出口より、ストランド状で0.5kg/hrで回収した。こう

して炭素質物粒子と熱処理ピッチの複合物を得た。さらに粉碎を行い粉体状の焼成原料を得た。

【0020】次に、ロータリーキルン（株式会社広築製ロータリーチューブファーンネス）を用いて、窒素気流下1200℃で焼成して電極材料を得た。焼成原料はスクリーフィーダーで回転管に投入した。ロータリーキルンの回転管は外径100mm、長さ1500mmで、傾斜4度、5.1rpmで運転した。得られた炭素質物は、ほとんど焼結しておらず、塊状あるいは顆粒状のものも手で簡単に解砕できる程度であった。

【0021】焼成度及び表面構造を調べるためX線回折及びラマン分光を行った。X線回折では、低角側ピークから算出される d_{002} は、0.352nm、 L_c は26nmであり、高角側ピークから算出される d_{002} は、0.336nm、 L_c は100nm以上であった。また、ラマン分光のR値は0.71であった。黒鉛KS-44のR値は0.14であり、表面が被覆されていると判断された。

【0022】この多相構造炭素質物の電極性能をリチウムを対極とした充放電試験で評価した。その結果、作成した3サンプルの容量は347.8mAh/g、345.2mAh/g及び338.9mAh/g、不可逆容量は2.7mAh/g、2.1mAh/g及び2.3mAh/gであった。

【0023】〔比較例〕バッチ炉を用いて焼成を行い、衝撃式粉碎機で粉碎して電極材料とした以外は、実施例と同様の方法で電極材料を作成した。バッチ炉での焼成は窒素気流下1200℃で行った。X線回折では、低角側ピークから算出される d_{002} は、0.350nm、 L_c は49nmであり、高角側ピークから算出される d_{002} は0.336nm、 L_c は100nm以上であった。また、ラマン分光のR値は0.44であった。実施例のR値は0.71であり、表面が被覆が粉碎により破壊されていると考えられる。

【0024】電極性能は、リチウムを対極とした充放電試験で評価した。その結果、作成した3サンプルの容量は317.3mAh/g、321.3mAh/g及び319.2mAh/g、不可逆容量は4.5mAh/g、3.8mAh/g及び4.3mAh/gであった。実施例及び比較例の物性値及び充放電試験結果を表1に示

す。

【0025】なお、実施例及び比較例において、各種測定は次のように行った。

（X線回折）炭素質材料が粉末の場合にはそのまま、微小片状の場合にはメノウ乳鉢で粉末化し、試料に対して約15wt%のX線標準高純度シリコン粉末を加えて混合し、試料セルに詰め、グラフアイトモノクロメーターで単色化したCuK α 線を線源とし、反射式ディフラクトメーター法によって広角X線回折曲線を測定した。得られたX線回折曲線は異なる結晶化度由来する二つのピークが重なりあった形状を呈しており、低角側には炭素質被覆相に由来する比較的ブロードなピーク、高角側には内核に相当する炭素質に由来する比較的シャープなピークを有している。この回折曲線に対して、ピークの分離を行った後、それぞれのピークに対して d_{002} と L_c を算出した。

【0026】（ラマン分光）波長514.5nmのアルゴンイオンレーザー光を用いた炭素質物のラマン分光法では、1580cm⁻¹付近のピーク及び1360cm⁻¹付近のピークを有する。1580cm⁻¹付近のピーク強度 I_{1580} に対する1360cm⁻¹付近のピーク強度 I_{1360} の比でR値（ I_{1360}/I_{1580} ）を求めた。

【0027】（充放電試験）炭素質物に熱可塑性エラストマーをバインダーとして加えたスラリーを作成し、銅箔上にドクターブレード法で塗布してシート状電極を作成した。この電極を円板状に打ち抜き、電解液を含浸させたセパレーターをはさみ、リチウム金属電極に対抗させたコイン型セルを作成し、充放電試験を行った。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチレンカーボネートを重量比1:1の比率で混合した溶媒に過塩素酸リチウムを1.5mol/リットルの割合で溶解させたものを用いた。

【0028】充放電試験は両電極値の電位差が0Vになるまで充電を行い、1.5Vまで放電を行った。その結果、初期5サイクルの平均放電容量と、最初の1サイクルを除き5サイクル目まで不可逆容量（充電容量と放電容量の差）を求めた。

【0029】

【表1】

	核の d_{002}	核の Lc	表層の d_{002}	表層の Lc	ラマン R値	電極 容量	不可逆 容量
実施例	0.336nm	100nm	0.352nm	26nm	0.71	347.8	2.7
		以上				345.2	2.1
						338.9	2.3
比較例	0.336nm	100nm	0.350nm	49nm	0.44	317.3	4.5
		以上				321.3	3.8
						319.2	4.3

【0030】

【発明の効果】上記実施例及び比較例から明らかなように本発明の方法によれば、多相構造を有する炭素質物を

被覆破壊により核を露出させることなく製造でき、優れた電極性能を実現できる。

フロントページの続き

(72)発明者 菅原 圭子
茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内

(72)発明者 亀田 隆
茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内
(72)発明者 森 彰一郎
茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内